

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2003年 3月14日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2003-069832

[ST.10/C]:

[JP2003-069832]

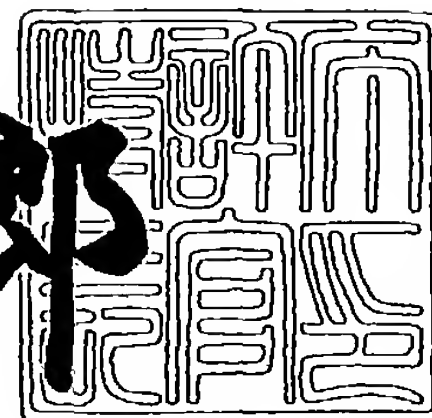
出 願 人  
Applicant(s):

旭硝子株式会社

2003年 6月17日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3047104

【書類名】 特許願

【整理番号】 20030073

【提出日】 平成15年 3月14日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01J 2/06

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸 1 0 番地 旭硝子株式会社内

    【氏名】 松原 俊哉

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸 1 0 番地 旭硝子株式会社内

    【氏名】 田中 正治

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸 1 0 番地 旭硝子株式会社内

    【氏名】 片山 肇

【特許出願人】

    【識別番号】 000000044

    【氏名又は名称】 旭硝子株式会社

    【代表者】 石津 進也

    【電話番号】 03-3218-5645

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 042619

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】無機質球状体の製造方法及び製造装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

無機化合物を含む水性液体を、隔壁の厚さ方向に貫通した 1 0 0 個以上の微小孔を通して、隔壁で区画された流路中を流速 0 . 0 0 1 ~ 1 m / s かつ層流状態で流れる有機液体中に押し出して W / O 型エマルジョンを形成した後、該 W / O 型エマルジョン中の無機化合物を含む水性液体を固形化して無機質球状体を製造する方法において、

前記微小孔のうち前記有機液体の最上流に位置するものと、最下流に位置するものとの間の前記有機液体の圧力損失が 1 0 ~ 1 0 0 0 P a であることを特徴とする無機質球状体の製造方法。

【請求項 2】

前記有機液体を水平面に対して垂直に、かつ、下方から上方に流す請求項 1 に記載の無機質球状体の製造方法。

【請求項 3】

前記微小孔のうち前記有機液体の最上流に位置するものと、最下流に位置するものとの距離が 1 ~ 3 0 0 m m である請求項 1 又は 2 に記載の無機質球状体の製造方法。

【請求項 4】

前記無機質球状体が多孔質である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の無機質球状体の製造方法。

【請求項 5】

前記無機質球状体の個数平均粒子径が 0 . 1 ~ 1 0 0  $\mu$  m であり、粒子径分布の標準偏差を前記個数平均粒子径で割った値が 0 . 2 以下である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の無機質球状体の製造方法。

【請求項 6】

隔壁で区画され、水平面と垂直方向に設置された流路中を下方から上方に流れる有機液体に、隔壁の厚さ方向に貫通した 1 0 0 個以上の微小孔を通して無機化

合物を含む水性液体が押し出されてエマルジョンが形成され、該エマルジョン中の無機化合物を含む水性液体が固形化されて無機質球状体が形成されるように構成される無機質球状体の製造装置であって、

前記微小孔のうち前記有機液体の最上流に位置するものと、最下流に位置するものとの間の前記有機液体の圧力損失が  $10 \sim 1000 \text{ Pa}$  であることを特徴とする無機質球状体の製造装置。

#### 【請求項 7】

前記微小孔のうち前記有機液体の最上流に位置するものと、最下流に位置するものとの距離が  $1 \sim 300 \text{ mm}$  である請求項 6 に記載の無機質球状体の製造装置。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、無機質球状体の製造方法に関する。特に、液体クロマトグラフィー用充填材、化粧品用フィラー、触媒担体などに有用な実質的に均一粒子径を持つ無機質球状体の製造方法に関する。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

従来、無機質球状体を得る方法として種々の方法が知られている。特許文献1には、シリカゾルをスプレードライヤーで球状化し乾燥する方法が開示されている。この方法では、平均粒子径  $10 \mu\text{m}$  未満のものを作製することが困難であり、また、作製したものの粒度分布幅が広く、粒子表面にくぼみができるなど形状もいびつになりやすい。

##### 【0003】

特許文献2には、無機化合物水溶液と有機液体とを攪拌混合してW/O型エマルジョンを作製し、該エマルジョン中の無機化合物水溶液の液滴内に無機粒子を沈殿させることにより、無機質球状体を得る方法が開示されている。この方法で得られる無機質球状体は、上記スプレードライヤー法と比較すると粒子径分布は均一であるが、エマルジョンの粒子径分布に依存して、無機質球状体の粒子径分

布もまだ広いものであった。

【 0 0 0 4 】

特許文献 3 には、厚さ方向に貫通した穴を有する高分子膜を通して無機化合物水溶液を有機液体中に注入することで W/O 型エマルジョンを作製し、該エマルジョン中の無機化合物水溶液の液滴から無機質球状体を得る方法が開示されている。この方法では、エマルジョンの粒子径分布を狭いものにできるが、粒子径が高分子膜の物性に左右されること、及び有機液体の流れが制御されていないことによるエマルジョン粒子径分布が生じるため、無機質球状体の粒子径の均一性という点では不十分であった。

【 0 0 0 5 】

近年、特許文献 4 に、歪みをもった形状の微小孔を通して、加圧された無機化合物水溶液を有機液体中に押し出して均質なエマルジョンを製造する方法とそのための装置が提案されている。最近ではさらに、粒子径の均一な無機質球状体を長期間にわたって効率よく、大量に、かつ安定に製造する方法及び装置の開発が求められている。

【 0 0 0 6 】

【特許文献 1】

特開昭 6 1 - 1 7 1 5 3 3 号公報（特許請求の範囲）

【特許文献 2】

特公昭 5 7 - 5 5 4 5 4 号公報（特許請求の範囲）

【特許文献 3】

特開平 5 - 2 3 5 6 5 号公報（特許請求の範囲）

【特許文献 4】

特開 2 0 0 2 - 1 1 9 8 4 1 号公報（特許請求の範囲、図 1）

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、実質的に均一な粒子径を有する無機質球状体の製造方法を提供することにある。

【 0 0 0 8 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、無機化合物を含む水性液体を、隔壁の厚さ方向に貫通した100個以上の微小孔を通して、隔壁で区画された流路中を流速0.001~1m/sかつ層流状態で流れる有機液体中に押し出してW/O型エマルジョンを形成した後、該W/O型エマルジョン中の無機化合物を含む水性液体を固形化して無機質球状体を製造する方法において、前記微小孔のうち、有機液体の最上流に位置するものと、最下流に位置するものとの間の前記有機液体の圧力損失が10~1000Paであることを特徴とする無機質球状体の製造方法を提供する。

## 【0009】

また、本発明は、隔壁で区画され、水平面と垂直方向に設置された流路中を下方から上方に流れる有機液体に、隔壁の厚さ方向に貫通した100個以上の微小孔を通して無機化合物を含む水性液体が押し出されてエマルジョンが形成され、該エマルジョン中の無機化合物を含む水性液体が固形化されて無機質球状体が形成されるように構成される無機質球状体の製造装置であって、前記微小孔のうち前記有機液体の最上流に位置するものと、最下流に位置するものとの間の前記有機液体の圧力損失が10~1000Paであることを特徴とする無機質球状体の製造装置を提供する。

## 【0010】

## 【発明の実施の形態】

本発明では、無機化合物を含む水性液体を、微小孔を通して、層流で流れる有機液体中に押し出すことにより、有機液体が分散質（連続相）となりこの中に前記無機化合物を含有する水溶液の液滴が分散相となったエマルジョン、すなわちW/O型エマルジョンを形成した後、該W/O型エマルジョン中の無機化合物を含む水性液体を固形化して無機質球状体を製造する。

## 【0011】

まず、無機化合物を含む水性液体としては、W/O型エマルジョンを形成した後に、沈殿物を形成することができるものであれば、いずれも適用可能である。無機化合物の水溶液だけでなく、シリカゾル、アルミナゾルなどのコロイド溶液を採用できる。具体的には、シリカ、アルミナ、アルカリ金属のケイ酸塩、炭酸



塩、リン酸塩又は硫酸塩、アルカリ土類金属のハロゲン化物、銅の硫酸塩、塩酸塩及び硝酸塩、鉄、コバルト又はニッケルの硫酸塩、塩酸塩及び硝酸塩が挙げられる。

#### 【0012】

本発明では、無機化合物を含む水性液体としてシリカを含む水性液体を用いると好ましい。具体的には、水溶性シリカが溶解した水溶液、有機ケイ素化合物を加水分解して得られたシリカゾル及び市販のシリカゾルなどの固体シリカが分散した水性分散液が挙げられる。特に、アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液が好ましく使用される。アルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムなどが挙げられ、中でも入手の容易さ、経済的理由によりナトリウムが最も好ましい。ナトリウムとケイ酸の割合は、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ （モル比）で2.0～3.8が好ましく、さらには2.0～3.5が好ましい。また、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液の濃度は、 $\text{SiO}_2$ 濃度として5～30質量%が好ましく、さらには5～25質量%が好ましい。

#### 【0013】

次に、有機液体としては、炭素数9～12の飽和炭化水素が好ましく、操作性、火気への安全性、固形化した粒子との溶媒の分離性、無機質球状体粒子の形状特性、水への溶媒の溶解性などを総合的に考慮して選定される。炭素数が9～12の飽和炭化水素は、単独で使用してもよいし、このうちの二種以上を混合して使用してもよい。また、炭素数が9～12の飽和炭化水素は、その化学的安定性が良好であれば、直鎖状炭化水素であってもよいし、側鎖を有する炭化水素であってもよい。

#### 【0014】

炭素数9～12の飽和炭化水素の引火点としては、20～80℃のものが好ましい。引火点が20℃未満の飽和炭化水素を有機液体とした場合、引火点が低すぎるため、防火上、作業環境上問題となる。また、引火点が80℃を超えると、得られる無機質球状体への炭化水素の付着が無視できなくなる。

#### 【0015】

本発明では、エマルジョンを固形化した後の無機質球状体と有機液体とは、通

常固液分離される。分離後の無機質球状体に付着又は吸着している有機液体は、乾燥操作などにより気化、分離するのが好ましい。気化により分離しやすいという面では有機液体は沸点が200℃以下であることが好ましく、これらの条件を満たすものとしては、 $C_9H_{20}$ 又は $C_{10}H_{22}$ が好ましい。

## 【0016】

本発明では、W/O型エマルジョンの形成にあたり、界面活性剤を使用するのが好ましい。このときの界面活性剤としては、アニオン系界面活性剤又はカチオン系界面活性剤も使用可能であるが、親水性、親油性の調整が容易である点でノニオン系界面活性剤が好ましい。例えば、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリエチレングリコールアルキルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテルなどが望ましい。

## 【0017】

界面活性剤の使用量は、界面活性剤の種類、界面活性剤の親水性あるいは疎水性の程度を表す指標であるHLB (Hydrophile-lipophile balance)、目的とする無機質球状体の粒径などの条件により異なるが、上記有機液体中に500～20000ppm、好ましくは1000～10000ppm含有させるのが好ましい。500ppm未満であると、乳化される水溶液の液滴が大きくなり、エマルジョンが不安定になるおそれがある。また、20000ppmを超えると、製品である無機質球状体粒子に付着する界面活性剤の量が多くなり好ましくない。

## 【0018】

有機液体の流速を0.001～1m/sとすることにより、粒子径分布の狭いエマルジョン液滴が形成され、得られる無機質球状体の粒子径分布も狭くできる。有機液体の流速が0.01～0.5m/sである場合はさらに好ましい。

## 【0019】

流路中を流れる有機液体のレイノルズ数は2100以下であることが好ましい。ここで、流路の断面が円形である場合のレイノルズ数は式1で計算され、流路の内径Dは流路の断面における最小径を使用する。ここで、D (流路の内径：m



)、 $u$  (平均流速:  $\text{m/s}$ )、 $\rho$  (流体密度:  $\text{kg/m}^3$ )、 $\mu$  (流体粘度:  $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ) である。

レイノルズ数 (ー)  $= D \cdot u \cdot \rho / \mu$  … 式 1。

#### 【0 0 2 0】

また、流路の断面が円形でない場合のレイノルズ数は式 2 で計算される。ここで、 $r$  は流路動水半径 ( $\text{m}$ )  $=$  流路の断面積 ( $\text{m}^2$ ) / 流路断面の流体に接する周長 ( $\text{m}$ ) であり、 $u$ 、 $\rho$ 、 $\mu$  は式 1 と同様である。

レイノルズ数 (ー)  $= 4 \times r \cdot u \cdot \rho / \mu$  … 式 2。

#### 【0 0 2 1】

レイノルズ数が 2 1 0 0 以下の場合、有機液体の流れは層流状態であるため、有機液体の流れは安定したものとなる。その結果、微小孔を通して供給される無機化合物を含む水性液体が、常に一定の粒子径を有する W/O 型エマルジョンとなるため、実質的に粒子径が均一な無機質球状体が製造されやすい。逆に、レイノルズ数が 2 1 0 0 を超える場合、有機液体の流れが乱流となる、従来と同様に粒子径が不揃いな W/O 型エマルジョンとなり、その結果、無機質球状体の粒子径も不揃いになる。より有機液体の流れを安定させるために、有機液体の流れのレイノルズ数が 5 0 0 以下であることが好ましい。レイノルズ数が 1 0 0 以下である場合には、特に好ましい。

#### 【0 0 2 2】

なお、微小孔より圧入される水性液体は、界面張力に起因して、微小孔の出口においてその孔径よりも大きく成長する。その後、液滴は、有機液体の流れにより切り離され、有機液体中で液滴となる。

#### 【0 0 2 3】

以下、本発明の実施の形態について図面を用いて説明する。図中、1、5 はアクリル樹脂製板、2 はフッ素樹脂シート、3 はステンレス鋼板、4 はアクリル樹脂製板部品である。

#### 【0 0 2 4】

図 1 において、無機化合物を含む水性液体はノズル 8 から導入され、各微小孔を通してほぼ一定圧力で、ノズル 6 から導入されてノズル 7 から排出されるよう

に層流状態で流れる有機液体に圧入される。このとき、有機液体の流路内で圧力損失が生じると、水性液体と有機液体との間で圧力差が発生し、エマルジョン液滴径に分布が生じる。そのため、得られる無機質球状体の粒子径が不揃いなものになりやすい。

## 【 0 0 2 5 】

例えば、有機液体の流路内での圧力損失が大きい場合、有機液体の流れの上流に位置する微小孔においては水性液体と有機液体との圧力差が相対的に小さいため、有機液体への水性液体の圧入量が制限されて小さな径のエマルジョンが生成しやすい。それに対し、下流に位置する微小孔では水性液体と有機液体との圧力差が相対的に大きいため、水性液体の圧入量が増大して大きな径のエマルジョンが生成しやすくなり、結果的に粒子径分布の広い無機質球状体を得られやすくなる。

## 【 0 0 2 6 】

本発明では、有機液体の流れに対して最上流に位置する微小孔と、最下流に位置する微小孔との間の有機液体の圧力損失を  $10 \sim 1000 \text{ Pa}$  とすることにより、各微小孔からの水性液体の圧入量が安定化し、粒子径の均一な無機質球状体を得られる。粒子径の均一化の観点から、圧力損失は  $800 \text{ Pa}$  以下であることが好ましく、より好ましくは  $500 \text{ Pa}$  以下である。なお、圧力損失が  $10 \text{ Pa}$  未満であると、有機液体の流速が遅いため、有機液体の流れによりエマルジョン液滴が切り離される効果が得られにくくなり、目的とする大きさを逸脱するエマルジョン粒子が生成しやすくなるので好ましくない。

## 【 0 0 2 7 】

ここで、有機液体流路における有機液体の圧力損失 ( $\text{Pa}$ ) は、例えば化工便覧改訂5版に記載される、層流における圧力損失式を用いて算出できる。断面の形状が円形の場合、式3で計算される。ここで、 $L$  は流路長さ (m) であり、 $D$ 、 $u$ 、 $\mu$  は式1と同様である。

$$\text{圧力損失} = 32 \mu L u / D^2 \quad \cdot \cdot \text{式3。}$$

## 【 0 0 2 8 】

また、流路が矩形の場合は、式4で計算される。ここで、 $X = 16 / 3 - 10$

$2.4 / \pi^5 \times (b/a) \times \{ \tanh(\pi a/2b) + 1/243 \times \tanh(3\pi a/2b) + \dots \}$ 、 $a$ （流路断面の長辺長さ：m）、 $b$ （短辺長さ：m）であり、 $L$ 、 $u$ 、 $\mu$ は式3と同様である。

圧力損失  $= 32 \mu L u / (b^2 X / 2)$  ……式4。

#### 【0029】

本発明では、図1、図2に示すとおり、有機液体の流れに対して最上流に位置する微小孔と、最下流に位置する微小孔との距離を $L$ とする。 $L$ は1～300mmとすると好ましい。1mm未満であると加工が煩雑となり、十分な生産性を得がたいため好ましくない。一方、300mmを超える場合、圧力損失を10～100Paに保つためには有機液体の流速を遅くする必要があるため、有機液体の流れによりエマルジョン液滴が切り離される効果が得られにくくなり、目的とする大きさを逸脱するエマルジョン粒子が生成しやすくなるため好ましくない。

#### 【0030】

本発明の無機質球状体の製造装置は、有機液体の流路が水平面に対して平行（図1）又は垂直（図2）になるように設置する。特に、有機液体の流路が水平面に対して垂直になるように、かつ、有機液体が下方から上方に流れるように設置すると、粒子径が均一な無機質球状体を得られやすくなり好ましい。

#### 【0031】

有機液体の流路を水平面に対して垂直になるように、かつ、有機液体が下方から上方に流れるように設置した場合、高さ方向の所定水平面においては、水性液体側及び有機液体側それぞれにおいて液深に起因する圧力が印加される。特定水平面において、水性液体、有機液体の液深がほぼ同等と仮定すると、水性液体と有機液体との密度差に起因し、水性液体側に（水性液体密度－有機液体密度）×液深に相当する圧力が加わる。そのため、有機液体の流路を水平面に対して平行に形成した図1のような場合と比較して、全流路における水性液体側及び有機液体側の圧力差分布を相対的に狭くできる。その結果、各微小孔からの水性液体の供給量を安定化してエマルジョン液滴径を均一化できるため、得られる無機質球状体の粒子径の均一化に効果を発揮する。

#### 【0032】

隔壁を構成する材料としては、無機化合物を含む水性液体及び有機液体に対する耐性を有するものを使用する。金属を主体とするものであると加工性及び強度に優れるため好ましいが、その他、樹脂を主体とするものも好適に用いられる。樹脂としては、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド、ポリアミドイミド、芳香族ポリエステル及びフッ素樹脂からなる1種以上を用いると加工性、寸法安定性に優れるため好ましい。

## 【 0 0 3 3 】

厚さ方向に貫通した100個以上の微小孔を形成する隔壁を構成する材料は、親有機液体性であることが好ましく、特に金属材質の場合は、油を焼き付けるなどの方法で親有機液体性をもたせる処理を施すことが望ましい。これは、無機化合物を含む水性液体が微小孔を通過した後の隔壁からの液離れを促すためであり、隔壁が親水性の場合、微小孔を通過後、隔壁に沿って水性液体が流れてしまい、エマルジョンの粒子径が不均一になりやすいことが、高速度カメラでの観察により明らかになっている。

## 【 0 0 3 4 】

無機化合物を含む水性液体を供給する微小孔は、断面の形状が円形のものが好ましいが、円形以外の形状のものでも、内側に凸でない形状を有し、断面形状に外接する円の直径と断面形状に内接する円の直径の比が20以下の孔も適用できる。円形状以外の内側に凸でない形状を有する場合、特に長方形、楕円の孔は加工が容易である点で好ましい。ただし、いずれの孔においても有機液体の流路の幅より小さい孔であることが必須である。微小孔の形成方法としては、エキシマレーザーなどレーザーを用いる加工方法やプレス加工などの方法が挙げられるが、特に限定されるものではない。

## 【 0 0 3 5 】

微小孔の断面が円形の場合、その直径は0.1  $\mu\text{m}$ 以上100  $\mu\text{m}$ 以下が好ましい。さらに好ましくは1～80  $\mu\text{m}$ 以下である。0.1  $\mu\text{m}$ 未満では、無機化合物を含む水性液体の供給量が小さく、生産性の点で好ましくない。また、100  $\mu\text{m}$ より大きい場合は、目的とする大きさを逸脱するエマルジョン粒子が生成しやすくなるので好ましくない。

## 【 0 0 3 6 】

微小孔の断面が円形状以外の場合、孔の出口で液滴となった時点で液滴は曲率分布をもち、比較的早期に自発的に切り離され有機液体中で液滴になるものと推定している。そのため、円形状の孔を使用した場合と比べ、比較的エマルジョン粒子径が小さいものが得られやすく好ましい。また、このとき断面形状に内接する円の直径に対する断面形状に外接する円の直径の比が20以下であることが好ましい。さらに好ましくは10以下である。20を超える場合、長径方向で液滴が分割される傾向がみられ、その結果エマルジョン粒子が不均一なものとなり好ましくない。

## 【 0 0 3 7 】

さらに、微小孔の断面が円形状以外の場合、断面形状に内接する円の直径が0.1  $\mu\text{m}$ 以上、断面形状に外接する円の直径は100  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。さらに断面形状に内接する円の直径が1  $\mu\text{m}$ 以上、断面形状に外接する円の直径が80  $\mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。断面形状に内接する円の直径が0.1  $\mu\text{m}$ 未満では、無機化合物を含む水性液体の供給量が小さく、生産性の点で好ましくない。また、断面形状に外接する円の直径が100  $\mu\text{m}$ より大きい場合は、目的とする大きさを逸脱するエマルジョン粒子が生成しやすくなるので好ましくない。

## 【 0 0 3 8 】

生成するW/O型エマルジョンの液滴径は、微小孔の形状のみならず、微小孔から供給される水性液体の微小孔部分での流れ方向の線速に対する有機液体の流れ方向の線速の比によっても影響を受ける。この線速の比は0.01~200であることが好ましく、さらに好ましくは0.1~100である。200を超える場合は、有機液体を過剰に消費しすぎるおそれがあるため経済的観点から好ましくない。また、0.01未満では、有機液体の流れにより液滴が切り離される効果が得られにくくなり、エマルジョン粒子が不均一になるおそれがあるため好ましくない。

## 【 0 0 3 9 】

本発明においては、無機化合物を含む水性液体を供給する微小孔を、有機液体



の流路上に 1 0 0 個以上設ける。より好ましくは 1 0 0 0 個以上とする。1 0 0 個未満では十分な生産性が得られないため好ましくない。また、微小孔は、有機液体の流路上に、微小孔の断面形状に外接する円の直径の  $1/2$  以上の間隔を設けて設置するのが好ましい。さらに好ましくは微小孔の断面形状に外接する円の直径以上の間隔を設ける。外接する円の直径の  $1/2$  より短い間隔しか設けずに微小孔を設置すると、エマルジョンの液滴が合一し、その結果粒子径が不均一になる可能性があるため好ましくない。ただし、合一しない範囲でなるべく密接して設置したほうが、生産性を向上できるので好ましい。

## 【 0 0 4 0 】

W/O 型エマルジョン中の無機化合物を含む水性液体より、無機化合物を沈殿させる方法としては、沈殿剤としてアルカリ金属のハロゲン化物あるいは炭酸塩、無機酸、有機酸、無機酸のアンモニウム塩、有機酸のアンモニウム塩及びアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の水溶液を添加する方法をとると好ましい。具体例としては重炭酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、塩化カリウム、炭酸水素カリウム等の水溶液が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

## 【 0 0 4 1 】

無機化合物を含む水性液体中の無機化合物がシリカの場合は、W/O 型エマルジョンをゲル化することにより、球状である水溶液の分散液滴は、この球状を保持したままゲル化され、球状のシリカヒドロゲルが得られる。ゲル化には、エマルジョン中にゲル化剤を導入するのが好ましい。ゲル化剤としては、無機酸や有機酸などの酸が用いられ、特に無機酸である硫酸、塩酸、硝酸、炭酸などが好ましい。操作の容易性などの点で、最も簡便で好ましいのは、炭酸ガスを用いる方法である。炭酸ガスは、1 0 0 % 濃度の純炭酸ガスを導入してもよいし、空気や不活性ガスで希釈した炭酸ガスを導入してもよい。ゲル化に要する時間は、通常 4 ~ 3 0 m i n が好ましく、ゲル化時の温度は 5 ~ 3 0 °C が好ましい。

## 【 0 0 4 2 】

ゲル化終了後は、反応系を静置して、有機液体の相とシリカヒドロゲルを含む水性相に 2 相分離させてシリカゲルを分離するのが好ましい。有機液体として飽



和炭化水素を用いた場合は、上層に有機液体の相が、下部にシリカヒドロゲルを含む水性相が分離するので、両者を公知の手段により分離する。

#### 【0043】

シリカヒドロゲルの水スラリーは、所望により硫酸などの酸を添加してpHを1～5程度に調整してゲル化を完結させ、次に60～150℃、好ましくは80～120℃の温度で水蒸気蒸留して当該水スラリー中に残留している僅かの飽和炭化水素を留出して除去し、さらにはpH7～9程度の適当なpHで加温してシリカヒドロゲルの熟成を行う。

#### 【0044】

必要に応じて、上記の熟成処理を行った後、水スラリーをろ過してシリカヒドロゲルを得、これを100～150℃程度の温度で、1～30h程度乾燥することにより、シリカ多孔質球状体粒子が得られる。

#### 【0045】

なお、シリカを含む水性液体としてケイ酸アルカリ水溶液を用い、ゲル化剤として酸を用いた場合、アルカリ金属塩（例えばゲル化剤が炭酸であれば炭酸ナトリウムなど）を副生するので、この塩がシリカ多孔質球状体へ混入することを防止するため、ろ過した際のシリカヒドロゲル（ウェットケーキ）は十分水洗することが好ましい。場合によっては、水洗後のウェットケーキに再度水を添加してスラリーとして、再度ろ過、水洗を繰り返してもよい。なおこの際、所望により当該スラリーのpHを1～5程度に調整して再度熟成する操作を行ってもよい。

#### 【0046】

#### 【実施例】

##### 〔例1〕

##### （1）（液体の調製）

SiO<sub>2</sub>濃度24.4質量%、Na<sub>2</sub>O濃度8.14質量%（SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>Oモル比=3.09、密度1320kg/m<sup>3</sup>）のケイ酸ナトリウム水溶液を調整した。有機液体はイソノナン（C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>、密度730kg/m<sup>3</sup>）を使用し、あらかじめ界面活性剤としてソルビタンモノオレイン酸エステルを5000ppm溶解したものを調製した。

## 【 0 0 4 7 】

## (2) (乳化装置作製)

乳化装置は図 1 に断面図を示す。まず、厚さ 2 mm、1 辺 5 0 mm の正方形の  
 アクリル樹脂製板 1 に、内径 3 . 2 mm の孔を 2 個形成し、外径 3 . 2 mm のタ  
 イゴンチューブ配管をそれぞれ接続してノズル 6、7 とし、ノズル 6 より液の供  
 給が、また、ノズル 7 より液の排出ができるようにした。もう 1 枚の厚さ 2 mm  
 、1 辺 5 0 mm の正方形のアクリル樹脂製板 5 の中央に、内径 3 mm の孔を形成  
 し、ジョイント部品を介して内径 1 mm のテフロン（登録商標）チューブ配管を  
 接続してノズル 8 とし、ノズル 8 より液が供給できるようにした。更にもう 1 枚  
 の厚さ 2 mm、1 辺 5 0 mm の正方形のアクリル樹脂製板に対し、外縁部より 1  
 0 mm を残し内側 4 0 mm 角をくり抜いてアクリル樹脂製板部品 4 を作製した。  
 次に、厚さ 5 0  $\mu$  m、1 辺 5 0 mm の正方形のステンレス鋼板 3 のその中央部  
 に、エキシマレーザーにて内径 3 0  $\mu$  m の断面の形状が円形の貫通孔を縦方向に  
 1 4 0  $\mu$  m ピッチで 1 0 個、横方向に 2 5 0  $\mu$  m ピッチで 1 0 0 個、合計 1 0 0  
 0 個を作製した。さらに、厚さ 4 0 . 0  $\mu$  m、1 辺 5 0 mm の正方形のフッ素樹脂  
 シートに幅 3 mm、長さ 2 5 mm のスリットを形成してフッ素樹脂シート 2 を作  
 製した。

## 【 0 0 4 8 】

アクリル樹脂製板 1、フッ素樹脂シート 2、ステンレス鋼板 3、アクリル樹脂  
 製板部品 4、及びアクリル樹脂製板 5 を順に積層し、クランプにて 4 辺を均等な  
 力で締め付けて固定した。このとき、ステンレス鋼板 3 に作製した貫通孔の幅方  
 向及び長手方向を、それぞれフッ素樹脂シート 2 に作製したスリットの幅及び長  
 さ方向に合わせ、貫通孔がスリットの中心部に位置するように、また、アクリル  
 樹脂製板 1 のノズル 6 の孔とノズル 7 の孔とがフッ素樹脂シート 2 のスリット上  
 に位置するように設置した。さらに、作製した装置はあらかじめ水を供給するこ  
 とで液が漏洩しないことを確認した。

## 【 0 0 4 9 】

## (3) (乳化)

(2) で作製した乳化装置を水平に置いて使用し、ノズル 6 より (1) で調整

した界面活性剤を溶解したイソノナンを、ノズル8より(1)で調整したケイ酸ナトリウム水溶液を供給することで、ケイ酸ナトリウム水溶液が界面活性剤を溶解したイソノナン中に分散するW/O型エマルジョンを連続的に作製した。このとき界面活性剤を溶解したイソノナンの供給量は1350 mL/hであった。製造は常温で行った。

## 【0050】

このとき、イソノナンの流れのレイノルズ数は、流路の動水半径： $176.5 \mu\text{m}$ 、イソノナンの線速： $0.31 \text{ m/s}$ 、イソノナンの粘度： $7.5 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ から計算したところ約213であり、層流状態であった。有機液体の最上流に位置する微小孔と最下流に位置する微小孔との距離＝流路長さ $L=0.025 \text{ m}$ であり、また、イソノナン流路は矩形であるから、 $L$ における圧力損失を式4から計算したところ480 Paであった。更に、ケイ酸ナトリウム水溶液の供給量は5.0 mL/hであり、貫通孔における流れ方向の線速は $2.0 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ であった。

## 【0051】

また、貫通孔から供給されるケイ酸ナトリウム水溶液の貫通孔部分での流れ方向の線速に対するイソノナンの流れ方向の線速の比は159であった。高速度カメラにて乳化の様子を確認したところ、ケイ酸ナトリウム水溶液は、貫通孔出口で液滴化されており、また、エマルジョン粒子は約 $60 \mu\text{m}$ の実質的に均一な粒子径を有していた。

## 【0052】

## (4) (ゲル化)

(1)で作製した界面活性剤を溶解したイソノナンを容積約5 Lの容器(直径： $100 \text{ mm}$ 、高さ $650 \text{ mm}$ )に入れ、この溶液中に炭酸ガスを $100 \text{ mL/min}$ の供給速度で吹き込んだ。(3)で作製したW/O型エマルジョンを連続的に該容器に供給することで予備ゲル化を行った。生成したシリカヒドロゲルをイソノナンから比重差により2相分離し、シリカヒドロゲルの水スラリーを得た。次いで、得られたシリカヒドロゲルの水スラリーに0.1規定の硫酸水溶液を加え、 $25^\circ\text{C}$ でpH9に調整した後、 $80^\circ\text{C}$ において1時間熟成した。その後、

室温まで放冷し、さらに 20 質量%の硫酸水溶液を添加して pH 2 に調整し、3 時間静置した。次いで、ろ過、水洗を行い、120℃で 20 時間乾燥することでシリカ多孔質球状体を得た。

## 【0053】

## (5) (形状確認)

得られたシリカ多孔質球状体は走査顕微鏡写真よりほぼ真球状であることが確認された。また、走査顕微鏡写真より、粒子径分布を実測した。粒子径分布は粒子 1000 個以上を基準とし、複数の写真より写真内に確認できる全数を測定した結果を使用した。個数平均粒子径は  $51\ \mu\text{m}$  であり、標準偏差は  $6.8\ \mu\text{m}$  であった。このときの、粒子径分布の標準偏差を個数平均粒子径で割った値は 0.133 であり、実質的に均一な粒子径のシリカ多孔質球状体であった。

## 【0054】

## [例 2]

乳化装置を図 2 のように水平面と垂直に置いて使用した以外は、例 1 と同様にしてシリカ多孔質球状体を得た。L におけるイソノナンの圧力損失は、例 1 で計算したものに、イソノナンの液深に起因する  $179\ \text{Pa}$  の圧力差が加わり  $659\ \text{Pa}$  であった。

## 【0055】

得られたシリカ多孔質球状体は走査顕微鏡写真よりほぼ真球状であることが確認され、個数平均粒子径は  $50\ \mu\text{m}$  であり、標準偏差は  $4.9\ \mu\text{m}$  であった。このときの、粒子径分布の標準偏差を個数平均粒子径で割った値は、0.098 であり、実質的に均一な粒子径のシリカ多孔質球状体であった。

## 【0056】

## [例 3 (比較例)]

図 1 において、厚さ  $200\ \mu\text{m}$ 、1 辺  $50\ \text{mm}$  の正方形のフッ素樹脂シートに幅  $2\ \text{mm}$ 、長さ  $25\ \text{mm}$  のスリットを形成したものをフッ素樹脂シート 2 として使用した以外は、例 1 と同様にしてシリカ多孔質球状体を得た。イソノナン流路は矩形であるから、圧力損失を式 4 から計算したところ  $1880\ \text{Pa}$  であった。

## 【0057】

高速度カメラにて乳化の様子を確認したところ、ノズル 8 より供給された、ケイ酸ナトリウム水溶液は、貫通孔出口で液滴化されているものの、有機液体流路の上流から下流にいくにつれてエマルジョンの液滴径が大きくなる傾向を示し、分布が広い状態であった。

【 0 0 5 8 】

得られたエマルジョンを例 1 と同様にゲル化して得られたシリカ多孔質球状体は、走査顕微鏡写真よりほぼ真球状であることが確認され、個数平均粒子径は  $5.5 \mu\text{m}$  であり、標準偏差は  $16.8 \mu\text{m}$  であった。このときの、粒子径分布の標準偏差を個数平均粒子径で割った値は  $0.305$  であり、広い分布を有していた。

【 0 0 5 9 】

【発明の効果】

本発明により、実質的に粒子径が均一な無機質球状体を安定して製造することが可能となる。特に、走査型電子顕微鏡写真から測定した個数平均粒子径が  $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$  であり、粒子径分布の標準偏差を個数平均粒子径で割った値が  $0.20$  以下と、高度に粒子径が均一化された無機質球状体を得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 例 1 で用いた乳化装置の断面図を示す図

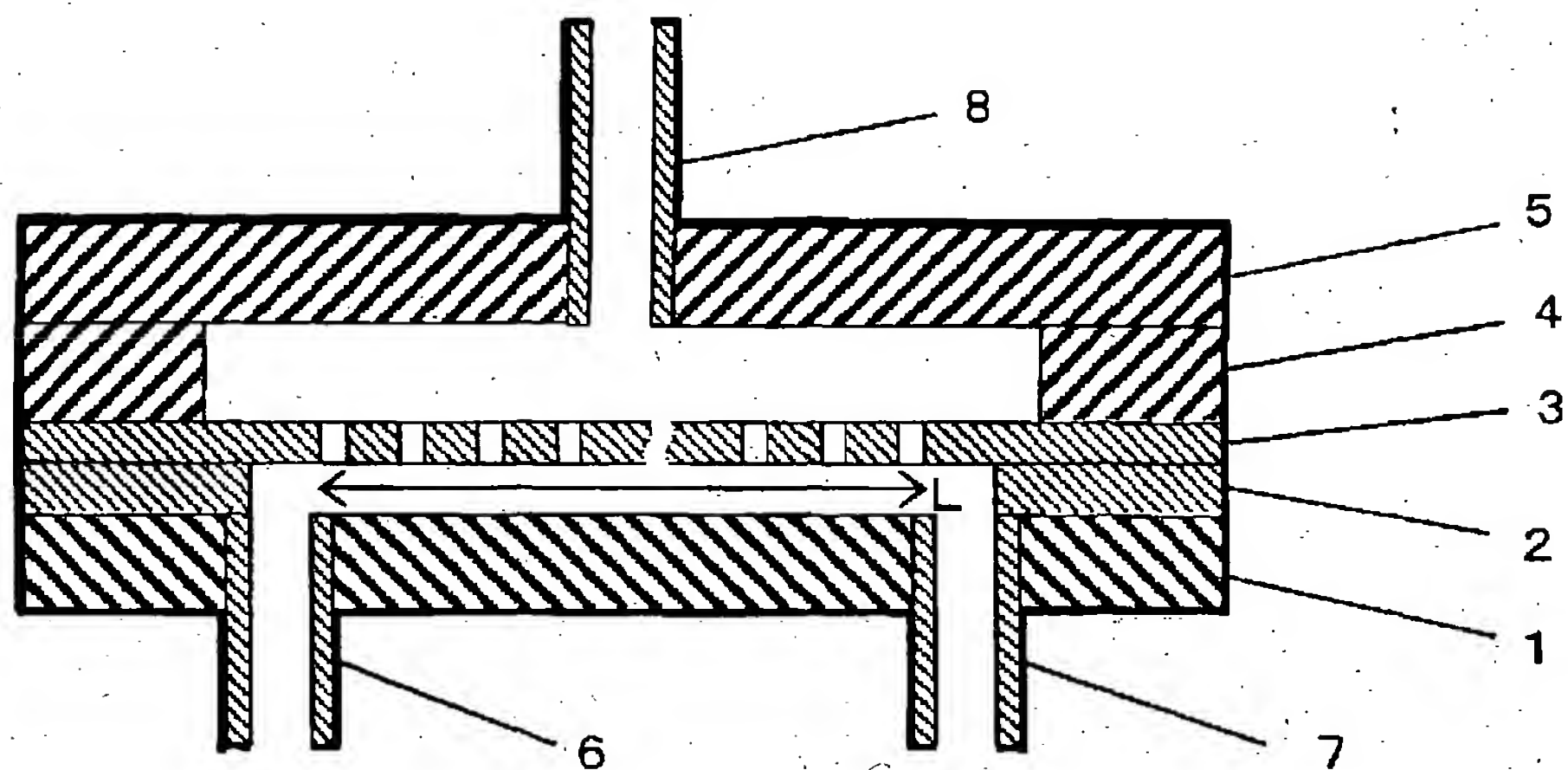
【図 2】 例 2 で用いた乳化装置の断面図を示す図

【符号の説明】

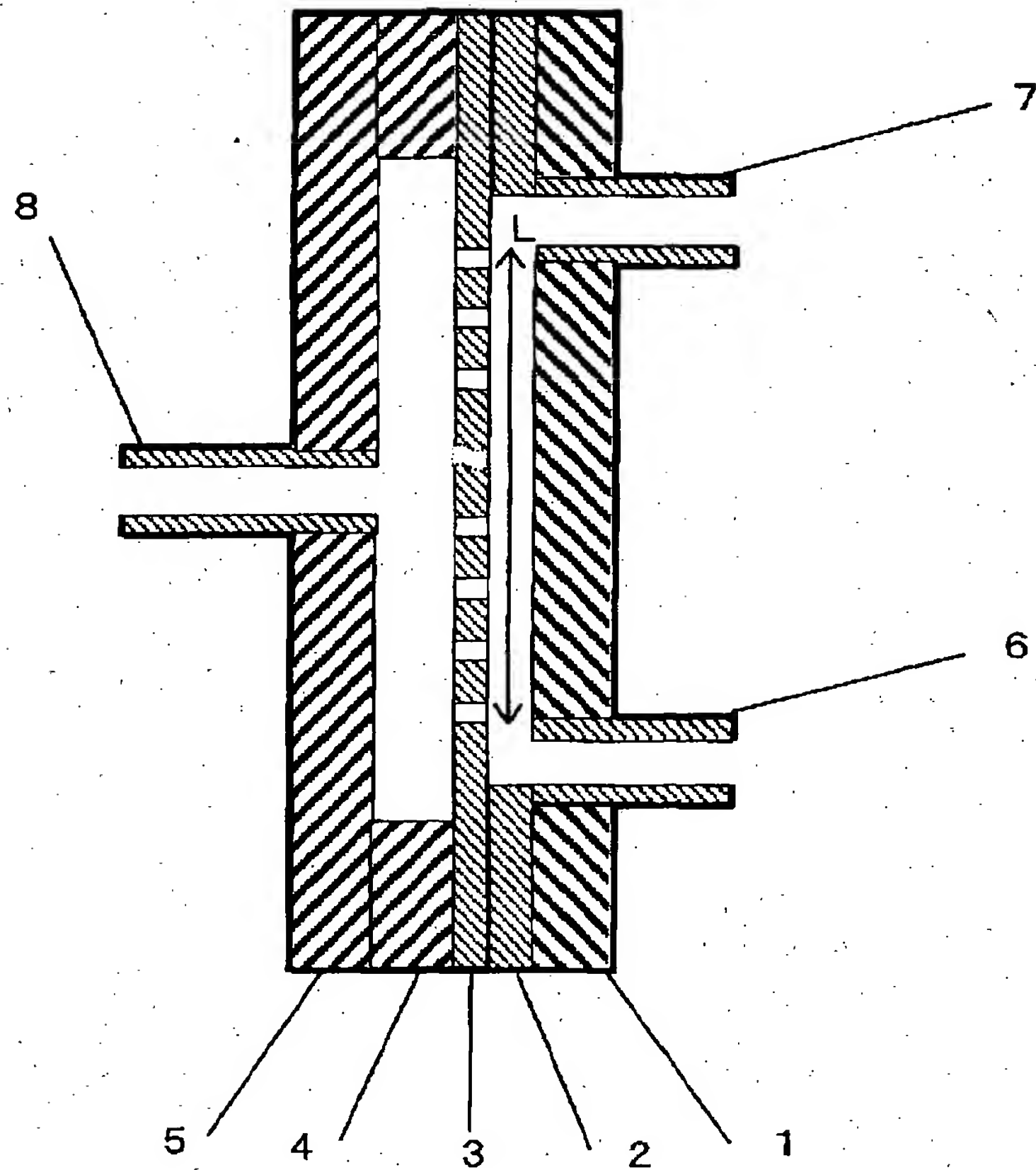
- 1、5：アクリル樹脂製板
- 2：フッ素樹脂シート
- 3：ステンレス鋼板
- 4：アクリル樹脂製板部品
- 6、7：アクリル樹脂製板 1 に形成されたノズル
- 8：アクリル樹脂製板 5 に形成されたノズル

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 実質的に粒子径が均一な無機質球状体を安定に製造するための方法及び装置の提供。

【解決手段】 無機化合物を含む水性液体を、該水性液体の流路と垂直な方向に貫通した 1 0 0 個以上の微小孔を通して、有機液体の流路中に押し出してエマルジョンを形成した後、該エマルジョン中の無機化合物を含む水性液体を固形化して無機質球状体を製造する方法及び装置において、前記微小孔のうち有機液体の最上流に位置するものと、最下流に位置するものとの間の前記有機液体の圧力損失を 1 K P a 以下とする。

【選択図】 図 1

出願人履歴情報

識別番号 [000000044]

1. 変更年月日 1999年12月14日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

氏 名 旭硝子株式会社